Title	単純HMO理論における固有値問題(補足)
Author(s)	竹山, 尚賢
Citation	物性研究 (1971), 17(2): 151-162
Issue Date	1971-11-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/88381
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

単純 HMO 理論における固有値問題（補足）*

佐賀大・理工・工化　　竹　山　尚　賢

（１０月２０日受理）

<u>訂正</u>　前報で「差分方程式に徹すれば特解としてLCAO係数に $a_{j,r} = e^{ik_jr}$ をとる理由はない」としたことは行きすぎであり，おわびして取消させて頂きます。

<u>補足</u>　初歩的なことであるが，単純 HMO 理論の固有値問題で基本単位として

$$\beta (a_{r-1} + a_{r+1}) + (\alpha - \varepsilon) a_r = 0 , \tag{1}$$

（原子の位置を示す番号 $r = 1, 2, \cdots\cdots, n$）

をとれば，種々の場合に解が求まるが，その理由を明らかにしておくこと，及び前報で示したように，r を連続化して

$$(\nabla_r^2 + k^2) \Psi(r) = 0 \tag{2}$$

を足場にとり，

$$a_r = \Psi(r) \tag{3}$$

ととれば(1)の問題は

$$(e^{-\nabla_r} + e^{+\nabla_r}) \Psi(r) = \Psi(r - 1) + \Psi(r+1) = 2 \cos k \Psi(r) \tag{4}$$

により直ちに解けるが，その根拠をいま少し明確にしておくこと。以上２点を補足しておきたい。

全体を通して考察に役立つように(1)を次のように書きかえる。

---

*　記号はすべて前報に準ずる。

$$a_{\gamma-1} - 2\,a_{\gamma} + a_{\gamma+1} + \bar{k}^2\,a_{\gamma} = 0\ , \tag{5}$$

$$\bar{k}^2 \equiv (\,\alpha + 2\,\beta - \varepsilon\,)\,/\,\beta$$

この定数を係数とする線型２階（対称）同次差分方程式は一般的にいえば条件

$$0 < \bar{k}^2 < 4 \tag{5・a}$$

を満す場合にのみ，すべての解が有限に振動し（特性方程式の根は虚根，絶対値１），振動の伝達系とみると(5)がフィルターを形成することになる。しかしながら，(5)を例えば一次元系に適用する場合，両端を固定することに対応する境界条件

$$a_0 = a_{n+1} = 0 \tag{5・b}$$

があるために，無限に振動する解はことごとく恒等的に零となるので，（5・a）は自動的に満される。

I. 行列による解法

(5)を行列で示すと

$$\begin{pmatrix} a_{\gamma+1} \\ a_{\gamma} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2-\bar{k}^2 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\gamma} \\ a_{\gamma-1} \end{pmatrix} \tag{5$'$}$$

となり，（5・b）のもとで $\gamma=1,2,\cdots,n$ に対し，次式となる。

$$\begin{pmatrix} 0 \\ a_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2-\bar{k}^2 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}^n \begin{pmatrix} a_1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{6}$$

従って振動の場合と同様に(5)$'$の係数の行列（この場合も伝達行列とよんでよい）の n 乗行列の対角化ということになる。これを解析的に行なうには衆知のようにCauchyの積分公式によって

$$\begin{pmatrix} 2-\bar{k}^2 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}^n = \frac{1}{2\pi i}\oint \begin{pmatrix} z-2+\bar{k}^2 & -1 \\ 1 & z \end{pmatrix}^{-1} z^n dz$$

を計算しても，代数的にはCayleyの定理により

$$\boldsymbol{T} = \begin{pmatrix} 2-\bar{k}^2 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

とおき，$\boldsymbol{T}$の特性方程式

$$z\,(\,z-2+\bar{k}^2\,)+1=0 \tag{7}$$

の２根 λ_1，$\lambda_2=\lambda_1^{-1}$ を用いて

$$\begin{vmatrix} \boldsymbol{T}^n & \boldsymbol{T} & \boldsymbol{E} \\ \lambda_1^n & \lambda_1 & 1 \\ \lambda_2^n & \lambda_2 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

から $\boldsymbol{T}^n$ を求めてもよいが，要するに次式がえられる。

$$\begin{pmatrix} 2-\bar{k}^2 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}^n = \frac{1}{\lambda_1-\lambda_1^{-1}} \begin{pmatrix} \lambda_1^{n+1}-\lambda_1^{-n-1} & \lambda_1^{-n}-\lambda_1^{n} \\ \lambda_1^{n}-\lambda_1^{-n} & \lambda_1^{-n+1}-\lambda_1^{n-1} \end{pmatrix} \tag{8}$$

これにより，(6)から

$$\lambda_1^{n+1}=\lambda_1^{-(n+1)},$$

故に　$$\lambda_1 = \exp\{\,ij\pi/(n+1)\,\}, \tag{9}$$

$$(\,j=1,2,\cdots,n\,)$$

及び，(9)を用いて $n=r$ に対し

$$a_r/a_1 = \sin\{\,j\pi r/(n+1)\,\}/\sin\{\,j\pi/(n+1)\,\}$$

規格化して

$$a_{j,r}=(2/n+1)^{1/2}\sin\{j\pi r/(n+1)\} \tag{10}$$

がえられる。また(7), (9)から

$$\begin{aligned}\lambda_1+\lambda_1^{-1}&=2-\bar{k}_j^2\\&=2\cos(j\pi/n+1)\end{aligned} \tag{11}$$

従って(5)にかえって衆知の

$$\varepsilon_j=\alpha+2\cos(j\pi/n+1)\beta \tag{12}$$

が求まる。以上により，基本単位(5)あるいは(1)のみをとり，伝達行列 $\boldsymbol{T}$ をつくらせ，その特性方程式の２根 λ_1，λ_1^{-1}（これは(1)が対称形であることの必然的結果）と境界条件（5・b）を満すように $a_{j,r}$ を定める，すなわち特解 e^{ik_jr} をとると，(11)の形に問題が解けることがわかる。

通常の永年方程式を解く方法との等価性もまた上述の内容に含まれる。

Ⅱ．連続系への移行

連続系への移行を示すために(5)に２階差分演算子 Δ^2 を用いて次のように書き直す。

$$(\Delta^2+\bar{k}^2)a_r=0 \tag{13}$$

いま差分の目盛を１から δ に変えることを考える。a_r を $a(r)$ と書いて境界条件を（5・b）から

$$a(0)=a(n+\delta+1)=0 \tag{14}$$

にとりかえると，Δ^2 は条件(14)つきでエルミット演算子であるから，直交条件

$$\begin{aligned}\sum_{r=1}^{n}\overline{a_j(r)}\,a_{j'}(r)&=\delta_{jj'}\\&=\sum_{r=1}^{n}\overline{A_j(r)}\,A_{j'}(r)\,\delta\end{aligned} \tag{15}$$

を満す形に

$$A_j(\gamma) = a_j(\gamma) / \delta^{1/2}$$

$$= \{ 2 / (n + \delta + 1) \}^{1/2} \sin \{ j\pi\gamma / (n + \delta + 1) \} \qquad (16)$$

を定めることができる。たゞし(15)で上つきバーは複素共役を示す。一方(13)は

$$\delta^{-2} (\varDelta^2 + \bar{k}_j^2) a_j(\gamma) = 0 \qquad (17)$$

となるが

$$\bar{k}_j^2 / \delta^2 = 2\delta^{-2} \left[1 - \cos \frac{j\pi\delta}{n + \delta + 1} \right] \qquad (18)$$

が2階差分演算子 $\delta^{-2}\varDelta^2$ の固有値となることを意味する。

$\delta \to 0$ の極限で γ は連続座標となり

$$\lim_{\delta \to 0} \delta^{-2} \varDelta^2 = \nabla_\gamma^2 = \partial^2 / \partial\gamma^2 \qquad (19 \cdot a)$$

$$\lim_{\delta \to 0} \delta^{-2} \bar{k}_j^2 = (j\pi / n + 1)^2 \equiv k_j^2 \qquad (19 \cdot b)$$

となるから(16)に対し

$$\lim_{\delta \to 0} A_j(\gamma) = \{ 2 / (n + 1) \}^{1/2} \sin \{ j\pi\gamma / (n + 1) \}$$

$$= a_j(\gamma) \equiv \Psi_j(\gamma) \qquad (19 \cdot c)$$

であることに留意し，直交規格化された固有関数の組 $\{ \Psi_j(\gamma) \}$ を導入すれば(17)は(2)：

$$(\nabla_\gamma^2 + k_j^2) \Psi_j(\gamma) = 0, \qquad (19)$$
$$j = 1, 2, \cdots\cdots, n$$

となる。境界条件は(14)で $\delta \to 0$ の極限から各 j に対し

$$\Psi_j(0) = \Psi_j(n+1) = 0 \tag{20}$$

となる。また直交規格化条件は同じ極限で(15)から

$$\int_0^{(n+1)} \overline{\Psi_j(\gamma)}\, \Psi_{j'}(\gamma)\, d\gamma = \delta_{jj'} \tag{21}$$

である。

Ⅲ. 連続系から差分系への再移行

われわれの目的は，連続系における固有値問題(19)（(20)とともに）を解いて（19・b & c）を求め，(19・c)における

$$\Psi_j(\gamma) = a_j(\gamma) = a_{j,\gamma} \tag{19・c'}$$

の関係を足場に，再度差分式(1)あるいは(5)の解法に向うことにより達せられる。

いま差分の間隔を δ とするとき，

$$e^{\pm\delta \nabla_\gamma}\, \Psi(\gamma) = \Psi(\gamma \pm \delta) \tag{22}$$

であるから，２階差分式

$$\begin{aligned} &\delta^{-2} \Delta^2 \Psi(\gamma) \\ &= \delta^{-2}\left\{ \Psi(\gamma-\delta) - 2\Psi(\gamma) + \Psi(\gamma+\delta) \right\} \\ &= \kappa^2 \Psi(\gamma) \end{aligned} \tag{23}$$

の固有値 κ^2 を 境界条件

$$\Psi(0) = \Psi(n+1) = 0$$

のもとで求めることを考えればよい。
(23)は(22)により，

$$\delta^{-2}\left\{\,2\cos(\,i\,\delta\,\nabla_r\,)-2\,\right\}\Psi(r)=\kappa^2\Psi(r) \tag{23$'$}$$

となるが，(19)から

$$\nabla_r\,\Psi_j(r)=\pm\,i\,k_j\,\Psi_j(r)$$

と求まっているから(cosは偶関数)，

$$\kappa_j^2=\delta^{-2}(\,2\cos k_j\delta-2\,)\,, \tag{24}$$

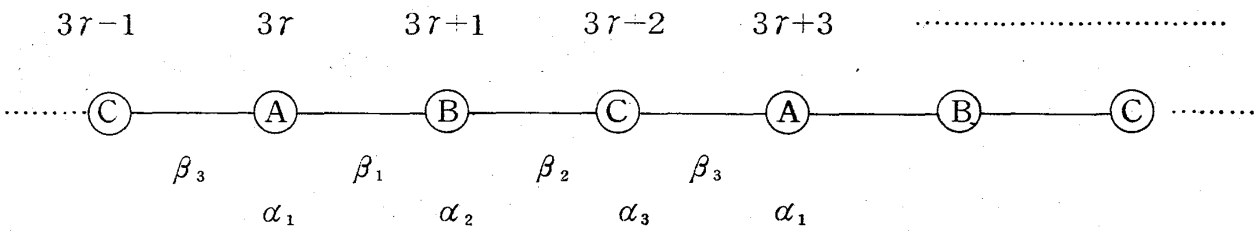
(5)との比較から $\delta=1$ととり，衆知の

$$\varepsilon_j=\alpha+2\,\beta\cos k_j$$

がえられる。

異種3原子鎖を単位とする一次元系への適用(Evans−Gergelyのポリペプチドの模型)

有限長の線状分子の場合から並進対称性のみを考慮して無限長の場合に容易に移行できる利点を考えると，私としてはEvans−Gergelyのポリペプチドに対するHMO理論の適用例を想起せざるをえない[1)]。具体的な解析の結果は間もなく報告できる段階に達しているが(竹山，中島)，ここでは一次元系の一例題として補足する。



(fig·1)

原子A，B，Cのクーロン積分をα_1，α_2，α_3とし，結合A—B，B—C，C—Aの共鳴積分をβ_1，β_2，β_3ととり，fig·1のように番号づけを行なう。この系に対し3元連立2階差分方程式

$$
\left.\begin{aligned}
&(\alpha_1-\varepsilon)\,a_{3\gamma}+\beta_3\,a_{3\gamma-1}+\beta_1\,a_{3\gamma+1}=0\\
&(\alpha_2-\varepsilon)\,a_{3\gamma+1}+\beta_1\,a_{3\gamma}+\beta_2\,a_{3\gamma+2}=0\\
&(\alpha_3-\varepsilon)\,a_{3\gamma+2}+\beta_2 a_{3\gamma+1}+\beta_3\,a_{3\gamma+3}=0
\end{aligned}\right\} \tag{25·1}
$$

をたてることは容易であり，これは番号をずらす演算子 $e^{\pm\nabla\gamma}$ を用いて次のように書きかえられる。

$$
\left.\begin{aligned}
&\left\{(\alpha_1-\varepsilon)\,1+\beta_1\,e^{+\nabla\gamma}+\beta_3\,e^{-\nabla\gamma}\right\}a_{3\gamma}=0\\
&\left\{\beta_1 e^{-\nabla\gamma}+(\alpha_2-\varepsilon)\,1+\beta_2\,e^{+\nabla\gamma}\right\}a_{3\gamma+1}=0\\
&\left\{\beta_3 e^{+\nabla\gamma}+\beta_2 e^{-\nabla\gamma}+(\alpha_3-\varepsilon)\,1\right\}a_{3\gamma+2}=0
\end{aligned}\right\} \tag{25·2}
$$

これは $a_{3\gamma}$ ，$a_{3\gamma+2}$ を消去して，すなわち次の行列式の形にまとめられた演算子により， $a_{3\gamma+1}$のみに対する対称形の方程式に変換される。

$$
\begin{vmatrix}
(\alpha_1-\varepsilon)\,1 & \beta_1 e^{+\nabla\gamma} & \beta_3 e^{-\nabla\gamma}\\
\beta_1 e^{-\nabla\gamma} & (\alpha_2-\varepsilon)\,1 & \beta_2 e^{+\nabla\gamma}\\
\beta_3 e^{+\nabla\gamma} & \beta_2 e^{-\nabla\gamma} & (\alpha_3-\varepsilon)\,1
\end{vmatrix}
a_{3\gamma+1}=0 \tag{25·3}
$$

行列式を展開し，改めて

$$
a_{3\gamma+1}\equiv\Psi(\gamma) \tag{26·1}
$$

を導入し，（ $e^{-3\nabla\gamma}+e^{+3\nabla\gamma}$ ）を（ $e^{-\nabla\gamma}+e^{+\nabla\gamma}$ ）と推移の単位を 1 として次式がえられる。

$$
\begin{aligned}
&\Big[\Big\{(\varepsilon-\alpha_1)(\varepsilon-\alpha_2)(\varepsilon-\alpha_3)-(\varepsilon-\alpha_1)\,\beta_2^2\\
&\quad-(\varepsilon-\alpha_2)\,\beta_3^2-(\varepsilon-\alpha_3)\,\beta_1^2\Big\}\,1\\
&\quad-\beta_1\beta_2\beta_3(e^{-\nabla\gamma}+e^{+\nabla\gamma})\Big]\Psi(\gamma)=0
\end{aligned} \tag{26·2}
$$

従って，この場合もまた固有値問題は

$$(e^{-\nabla r} + e^{+\nabla r}) \Psi(r) = \lambda \Psi(r) \tag{27}$$

を適当な境界条件のもとで解くことに帰着する。まず有限長の場合， $n-mer$ として

$$a_0 = a_{3n+1} = 0 \ ,$$

$$or \quad \Psi(0) = \Psi (n + 1/3) = 0 \tag{28}$$

を境界条件とすれば

$$\Psi_j(r) = N_j \sin k_j r \ ,$$

$$k_j = 3\pi j / (3n+1) \tag{29}$$

$$(j = 1 , 2 , \cdots\cdots , n)$$

が定まる。但し， N_j は規格化定数。これにより(27)は容易に解けて

$$\lambda_j = 2\cos k_j$$

と求まり，(26・2)は 3 次代数方程式

$$\begin{aligned} &\varepsilon_j^3 - (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) \varepsilon_j^2 + (\alpha_1\alpha_2 + \alpha_2\alpha_3 \\ &\quad + \alpha_1\alpha_3 - \beta_1^2 - \beta_2^2 - \beta_3^2) \varepsilon_j - (\alpha_1\alpha_2\alpha_3 - \alpha_1\beta_2^2 \\ &\quad - \alpha_2\beta_3^2 - \alpha_3\beta_1^2 + 2\beta_1\beta_2\beta_3 \cos k_j) = 0 \end{aligned} \tag{30}$$

の根を求めることになる。これは

$$x_j = \varepsilon_j - (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) / 3$$

のおきかえで基準形

$$x_j^3 + 3 a x_j + 2 b_j = 0$$

となり，($a^2 + b_j^2 < 0$)3 実根は公式

$$x_j^{(1)} = 2(-a)^{1/2}\cos(\theta_j/3),$$

$$x_j^{(2)} = 2(-a)^{1/2}\cos\{(\theta_j+2\pi)/3\},$$

$$x_j^{(3)} = 2(-a)^{1/2}\cos\{(\theta_j+4\pi)/3\},$$

（但し，$\theta_j = \cos^{-1}\{-b_j/(-a)^{3/2}\}$）

で求まる。MO準位数は全体で $3n$。

無限長の場合には並進対称性にうったえて，(29)に代り，

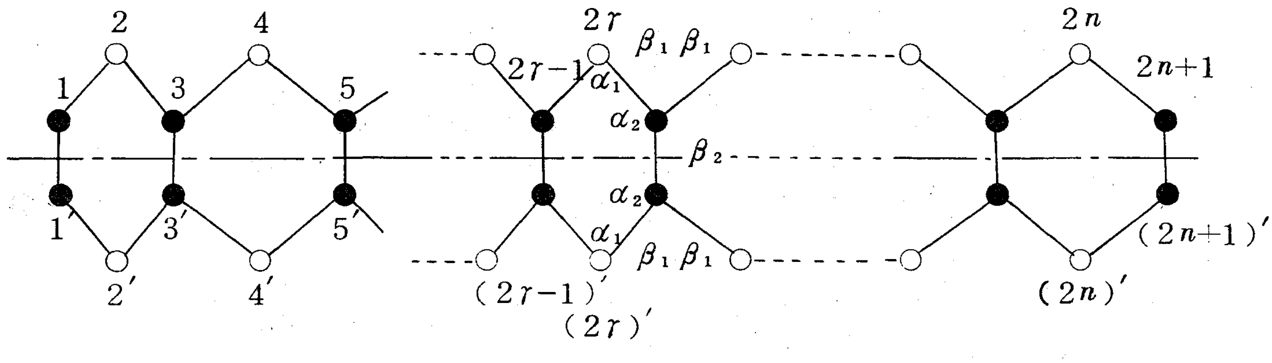
$$\Psi(\gamma) = e^{i\kappa\gamma} \tag{29$'$}$$

ととり，(27)から

$$\lambda = 2\cos\kappa$$

従って(30)で k_j を κ（$-\pi<\kappa\leq\pi$ の殆んど連続なパラメーター）にとり，3根がそれぞれ κ により幅を生じ，バンドをなすこととなる。

ポリアセン系への適用



(fig・2)

たとえ同一原子からなる系であっても，一つおきに縦の結合を有するために，○と●とで示したように異種の結合状態にあり，クーロン積分，共鳴積分を違えて fig・2のようにとる。1，2，3，……，(2n＋1)の原子と $1'$，$2'$，$3'$，……，(2n＋1)$'$ の原子との間には長さ方向の中心軸に関して対称，反対称の関係 $a_{\gamma'}$ ＝

$\pm a_\gamma$を生じるが，基礎の差分式

$$\left.\begin{aligned}&(\alpha_1-\varepsilon)\,a_{2\gamma}+\beta_1(a_{2\gamma-1}+a_{2\gamma+1})=0\\&\beta_1(a_{2\gamma}+a_{2\gamma+2})+\beta_2\,a_{(2\gamma+1)'}+(\alpha_2-\varepsilon)\,a_{2\gamma+1}=0\end{aligned}\right\}$$

は，このことを考慮に入れて

$$\left.\begin{aligned}&\{(\alpha_1-\varepsilon)1+\beta_1(e^{-\nabla\gamma}+e^{+\nabla\gamma})\}\,a_{2\gamma}=0\\&\{\beta_1(e^{-\nabla\gamma}+e^{+\nabla\gamma})+(\alpha_2-\varepsilon\pm\beta_2)1\}\,a_{2\gamma+1}=0\end{aligned}\right\}\tag{30}$$

第２式の複号（＋：対称，－：反対称）に留意するだけでよいことになる。この連立差分式は

$$\begin{vmatrix}(\alpha_1-\varepsilon)1 & \beta_1(e^{-\nabla\gamma}+e^{+\nabla\gamma})\\ \beta_1(e^{-\nabla\gamma}+e^{+\nabla\gamma}) & (\alpha_2-\varepsilon\pm\beta_2)1\end{vmatrix}\cdot\ a_{2\gamma}=0$$

により対称化され，単一の２階差分方程式

$$\begin{aligned}&\left[\{(\varepsilon-\alpha_1)(\varepsilon-\alpha_2\mp\beta_2)-2\beta_1^2\}1\right.\\&\qquad\left.-\beta_1^2(e^{-\nabla\gamma}+e^{+\nabla\gamma})\right]\Psi(\gamma)=0\,,\\&\qquad\Psi(\gamma)\equiv a_{2\gamma}\,,\end{aligned}\tag{31}$$

となる。たゞし複号の－が対称，＋が反対称に変る。一方，境界条件

$$a_0=a_{2n+2}=0\,,$$

あるいは $\Psi(0)=\Psi(n+1)=0$

から

$$\begin{aligned}&\Psi_j(\gamma)=N_j\sin k_j\gamma\,,\\&\quad k_j=\pi j/(n+1)\,,\\&j=1\,,2\,,\cdots\cdots\,,n\end{aligned}\tag{32}$$

(31)は解けて

$$\varepsilon_j = (\alpha_1 + \alpha_2 \pm \beta_2)/2$$
$$\pm (½) \{ (\alpha_1 - \alpha_2 \mp \beta_2)^2 + 16\beta_1^2 \cos^2 k_j \}^{½} \quad (33)$$

と 4 n コのＭＯ準位が求まる。但し，β_2の前の複号は同順で上が対称，下が反対称になる。ところで全ＭＯ数は 2 (2 n+1) であるから 2 コのＭＯが未定に残されており，それは，(30)の特解，$a_{2r} = a_{2r+2} = 0$，$a_{2r+1} \neq 0$の状態であり，

$$\varepsilon = \alpha_2 \pm \beta_2 \quad (34)$$

の対称（+），反対称（−）の 2 準位であり，すべての偶数番号の原子のＬＣＡＯ係数は零，

$$a_{2r+1} = (-1)^r / (2n+1)^{½} = \pm a_{(2r+1)'}$$

の係数を奇数番号の原子がとることになる。

むすび

単純ＨＭＯ理論のわく内での話しであるから，分子論自体を improve するような意図はなく，" a posteriori−st " の立場に立つ。一地方大学に学ぶものとして，どうしてもこの線だけは民主化しておきたい。学生の人達にＭＯ法の基本概念だけは，「あとはこの永年方程式を解けばよい」ということでなく，可能な限り解析的に伝えたいと考え，例えば規則性さえあれば，高分子系に至るまで…… と考えた次第です。化学構造とのつながりを保ちながら，例えば細胞法の基本的なところをふまえて，一応の線は出せたのではないかと思います。

参考文献

1) M. G. Evans, J. Gergely, Biochim, Biophys. Acta 3, 188 (1949), 新しいところは，福留秀雄，生物物理，4，№4，155 (1964) のすぐれた総説を参照。